

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04014205    \*\*Image available\*\*  
LIQUID CRYSTAL ELEMENT, DISPLAY DEVICE, AND DISPLAY  
METHOD USING THIS  
DEVICE

PUB. NO.:    05-005905 [JP 5005905 A]  
PUBLISHED:    January 14, 1993 (19930114)  
INVENTOR(s): YOSHINAGA KAZUO

SATO KOICHI  
MITSUTAKE HIDEAKI  
SUZUKI HIDETOSHI  
KUREMATSU KATSUMI  
MINOURA NOBUO  
EGUCHI GAKUO  
ONISHI TOSHIICHI  
TOSHIDA YOSHI

APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.:    03-319638 [JP 91319638]  
FILED:        November 08, 1991 (19911108)

INTL CLASS:    [5] G02F-001/137; C09K-019/42; G02F-001/13; G02F-001/1337  
JAPIO CLASS:   29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 13.9  
(INORGANIC CHEMISTRY -- Other)

JAPIO KEYWORD: R011 (LIQUID CRYSTALS); R119 (CHEMISTRY -- Heat  
Resistant

Resins); R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins); R125 (CHEMISTRY --  
Polycarbonate Resins)

JOURNAL:       Section: P, Section No. 1542, Vol. 17, No. 265, Pg. 132, May  
24, 1993 (19930524)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To offer liquid crystal elements, which have large areas and have  
good contrast and threshold and show the satisfactory display free from  
hysteresis, and a display device and a display method which use them.

CONSTITUTION: This liquid crystal element where a display layer  
106

containing a principal chain type high polymer liquid crystal compound 105  
having the ester coupling and a low polymer liquid crystal compound 104 in  
the incompatible state is interposed between substrates 101 and 101' having  
electrodes 102 and 102', the liquid crystal element where a display layer  
containing a polymerization liquid crystal monomer polymer and a low  
polymer liquid crystal compound in the incompatible state is interposed  
between substrates 101 and 101' having electrodes 102 and 102', and the  
liquid crystal element where the display layer 106 containing the high

**BEST AVAILABLE COPY**

polymer liquid crystal compound 105 of  $\leq -3.0$  dielectric constant anisotropy and the low polymer liquid crystal compound of positive dielectric constant anisotropy in the incompatible state is interposed between substrates 101 and 101' having electrodes 102 and 102' are provided. The display device provided with a light throwing means, means which apply voltages to liquid crystal elements 303, 303', and 303", and a means which separates transmitted light and scattered light out of light thrown to liquid crystal elements 303, 303', and 303". Light is thrown to liquid crystal elements 303, 303' and 303", and scattered light and transmitted light obtained as the result are separated to show the display.

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-5905

(43) 公開日 平成5年(1993)1月14日

(51) Int. Cl.	識別記号	FI
G02F 1/137	101	7348-2K
C09K 19/42		6742-4H
G02F 1/13	505	8806-2K
1/1337		7348 2K

審査請求 未請求 請求項の数21 (全40頁)

(21) 出願番号 特願平3-319638

(22) 出願日 平成3年(1991)11月8日

(31) 優先権主張番号 特願平2-302516

(32) 優先日 平2(1990)11月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平3-84543

(32) 優先日 平3(1991)3月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平3-84545

(32) 優先日 平3(1991)3月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 古永 和夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 佐藤 公一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 光武 英明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 徳廣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶素子および表示装置、それを用いた表示方法

(57) 【要約】

【目的】 大面積でコントラスト及びしきい値の良好な、ヒステリシスのない良好な表示を行なう液晶素子及びそれを用いた表示装置、表示方法を提供する。

【構成】 電極を有する基板間にエステル結合を有する主鎖型高分子液晶化合物と低分子液晶化合物とを非相溶状態で含む表示層を挟持してなる液晶素子。電極を有する基板間に重合性液晶モノマー重合体と低分子液晶化合物とを非相溶状態で含む表示層を挟持してなる液晶素子。電極を有する基板間に誘電率異方性が-3.0以下の高分子液晶化合物と誘電率異方性が正の低分子液晶化合物とを非相溶状態で含む表示層を挟持してなる液晶素子。光照射手段、前記液晶素子、該液晶素子に電圧を印加する手段、該液晶素子に照射した光のうち透過光と散乱光を分離する手段とを有する表示装置。前記液晶素子に光を照射し、該照射の結果得られる散乱光と透過光を分離して表示を行う表示方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極を有する基板間にエステル結合を有する主鎖型高分子液晶化合物と低分子液晶化合物とを非相溶状態で含む表示層を挟持してなる液晶素子。

【請求項2】 さらに前記基板上に配向膜を有することを特徴とする請求項1記載の液晶素子。

【請求項3】 光照射手段、請求項1記載の液晶素子、該液晶素子に電圧を印加する手段、該液晶素子に照射した光のうち透過光と散乱光を分離する手段とを有することを特徴とする表示装置。

【請求項4】 請求項1記載の液晶素子に光を照射し、該照射の結果得られる散乱光と透過光を分離して表示を行なう表示方法。

【請求項5】 前記液晶素子に電界を印加することにより生じる前記低分子液晶化合物の電界応答に対する散乱度の差異を表示に利用する請求項4記載の表示方法。

【請求項6】 電極を有する基板間に重合性液晶モノマー重合体と低分子液晶化合物とを非相溶状態で含む表示層を挟持してなる液晶素子。

【請求項7】 前記重合性液晶モノマー重合体は重合性液晶モノマーを液晶状態で重合して得たものである請求項6記載の液晶素子。

【請求項8】 前記基板が配向膜を有していることを特徴とする請求項6記載の液晶素子。

【請求項9】 光照射手段、請求項6記載の液晶素子、該液晶素子に電圧を印加する手段、該液晶素子に照射した光のうち透過光と散乱光を分離する手段とを有することを特徴とする表示装置。

【請求項10】 請求項6記載の液晶素子に光を照射し、該照射の結果得られる散乱光と透過光を分離して表示を行なう表示方法。

【請求項11】 前記液晶素子に電界を印加することにより生じる前記低分子液晶化合物の電界応答に対する散乱度の差異を表示に利用する請求項10記載の表示方法。

【請求項12】 電極を有する基板間に誘電率異方性が $-3.0$ 以下の高分子液晶化合物と誘電率異方性が正の低分子液晶化合物とを非相溶状態で含む表示層を挟持してなる液晶素子。

【請求項13】 さらに前記基板上に配向膜を有することを特徴とする請求項12記載の液晶素子。

【請求項14】 光照射手段、請求項12記載の液晶素子、該液晶素子に電圧を印加する手段、該液晶素子に照射した光のうち透過光と散乱光を分離する手段とを有することを特徴とする表示装置。

【請求項15】 請求項12記載の液晶素子に光を照射し、該照射の結果得られる散乱光と透過光を分離して表示を行なう表示方法。

【請求項16】 前記液晶素子に電界を印加することにより生じる前記低分子液晶化合物の電界応答に対する散

乱度の差異を表示に利用する請求項15記載の表示方法。

【請求項17】 前記高分子液晶化合物が重合性液晶モノマーを重合したものであり、かつ表示層が該重合性液晶モノマーを液晶状態で重合して形成した表示層である請求項12記載の液晶素子。

【請求項18】 さらに前記基板上に配向膜が形成されていることを特徴とする請求項17記載の液晶素子。

【請求項19】 光照射手段、請求項17記載の液晶素子、該液晶素子に電圧を印加する手段、該液晶素子に照射した光のうち透過光と散乱光を分離する手段とを有することを特徴とする表示装置。

【請求項20】 請求項17記載の液晶素子に光を照射し、該照射の結果得られる散乱光と透過光を分離して表示を行なう表示方法。

【請求項21】 前記液晶素子に電界を印加することにより生じる前記低分子液晶化合物の電界応答に対する散乱度の差異を表示に利用する請求項20記載の表示方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱光学および電気光学ディスプレイ素子に関し、特に特定の高分子液晶化合物と低分子液晶化合物からなる混合物を用いた液晶素子およびそれを用いた表示装置、表示方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶は、過去に種々の熱光学および電気光学ディスプレイ等の用途に用いられてきた。これらのディスプレイは、駆動電圧が低く、消費エネルギーも少ないために現在もなお活発に研究が進められている。その研究段階において、大画面の表示素子を得ることが課題の1つに挙げられる。

【0003】 そこで、大面積化に適したものとして考えられる液晶表示素子の例としては、高分子液晶を用いた例えばヴィ・シバエフ (V. Shibaev)、エス・コストロミン (S. Kostromin)、エヌ・プラーチ (N. Prlate)、エス・イワノフ (S. Ivakov)、ヴィ・ヴェストロフ (V. Vestrov)、アイ・ヤコブレフ (I. Yakovlev) 著の“ポリマー・コミュニケーションズ” (“Polymer Communications”) 第24巻、第364頁～365頁の“サーモトロピック・リキッド・クリスタリン・ポリマーズ、14” (“Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, 14”) に示される熱書き込みメモリを挙げることができる。

【0004】 しかしながら、この方法は読みとりとして光の散乱を利用しているのでコントラストが悪く、かつ高分子化に伴う応答速度の遅れという問題もあって実用化には至っていない。

【0005】上記に示した例以外にも、液晶素子を容易に作成し大型化する試みが行なわれている。その一つとして、低分子液晶化合物を種々の重合体マトリックス中に保持して用いるものがある。その具体例として、低分子液晶化合物をポリビニルアルコールマトリックス中にカプセル化して用いるものとしてマンチエスター R & D パートナースhipにより出願されたものが知られている。(米国特許第4435047号) また、連結した管状に低分子液晶化合物を保持したものと米国特許第4707080号が知られている。

【0006】また、さらに低分子液晶化合物を種々の重合体マトリックス中に分散・保持して用いるものの中において、重合体マトリックスとして高分子液晶を用いたものも報告されており、視野角と散乱度が改良されることが報告されている。[ジェイ. ダヴリユー. ドーアン. ジェイ. エル. ウェスト, ジェイ. ビー. ホワイトヘッド, ジェイ. アール. , デー. エス. フレドレイ "ワイド-アングル-ビュー ビー-デー-エル-シー ディスプレイズ" 1990 ソサイエティーフォー インフォーメーション ディスプレイ インターナショナル シンポジウム デジエス ト オブ テクニカルペーパーズ, 講演番号12. 5, 3月 1990年 (J. W. Doane, J. L. West, J. B. Whitehead, Jr., D. S. Fredley "Wide-Angle-View PDLC Displays" 1990 Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers, 講演番号12. 5, May 1990)] これらは大面積化が比較的容易であり、応答速度もネマチック・コレステリックの高分子液晶に比較して良好である特徴を有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、低分子液晶化合物を重合体マトリックス中に分散保持して用いるものは、界面による配向規制力が十分でないことから、マトリックス駆動するための良好なしきい値が得られにくいために、大画面化は出来ても高精細化が困難な欠点があった。更に、光変調の方式として、低分子液晶化合物と重合体マトリックスとの屈折率差による散乱を用いているために、十分な屈折率を得ることは困難であった。その結果、表示層をかなり厚くしなければ十分な消光は出来ず、コントラストも十分ではなかった。

【0008】このような従来の重合体マトリックスは、その界面において、低分子液晶とわずかに相溶し、その組成物が低分子液晶と同じ電界応答を示し、高分子鎖が移動するために印加電圧の昇圧時と降圧時でヒステリシスが発生し、階調表示等が困難である問題点をも有している。

【0009】また、高分子液晶を重合体マトリックスと

して用いるものは、高分子液晶と低分子液晶化合物との界面による配向規制力は良好であるものの、液晶素子全体としての散乱状態やコントラストを考慮すると、高分子液晶自身の配向は十分とはいえない。また、ヒステリシスのない良好な応答速度を得るという点でも十分とはいえなかった。

【0010】本発明は、このような従来技術の欠点を改善するためになされたものであり、大面積でコントラストの良好な、かつ良好なしきい値が得られ、ヒステリシスのない良好な表示を行なうことができる液晶素子およびそれを用いた表示装置、表示方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、電極を有する基板間にエステル結合を有する主鎖型高分子液晶化合物と低分子液晶化合物とを非相溶状態で含む表示層を挟持してなる液晶素子、及び光照射手段、前記液晶素子、該液晶素子に電圧を印加する手段、該液晶素子に照射した光のうち透過光と散乱光を分離する手段とを有することを特徴とする表示装置、さらに前記液晶素子に光を照射し、該照射の結果得られる散乱光と透過光を分離して表示を行なう表示方法である。

【0012】また、本発明は、電極を有する基板間に重合性液晶モノマー重合体と低分子液晶化合物とを非相溶状態で含む表示層を挟持してなる液晶素子、及び光照射手段、前記液晶素子、該液晶素子に電圧を印加する手段、該液晶素子に照射した光のうち透過光と散乱光を分離する手段とを有することを特徴とする表示装置、さらに前記液晶素子に光を照射し、該照射の結果得られる散乱光と透過光を分離して表示を行なう表示方法である。

【0013】さらに、本発明は、電極を有する基板間に誘電率異方性が-3.0以下の高分子液晶化合物と誘電率異方性が正の低分子液晶化合物とを非相溶状態で含む表示層を挟持してなる液晶素子、及び光照射手段、前記液晶素子、該液晶素子に電圧を印加する手段、該液晶素子に照射した光のうち透過光と散乱光を分離する手段とを有することを特徴とする表示装置、さらに前記液晶素子に光を照射し、該照射の結果得られる散乱光と透過光を分離して表示を行なう表示方法である。

【0014】また、本発明は、前記高分子液晶化合物が重合性液晶モノマーを重合したものであり、かつ表示層が該重合性液晶モノマーを液晶状態で重合して形成した表示層である液晶素子、前記液晶素子、該液晶素子に電圧を印加する手段、該液晶素子に照射した光のうち透過光と散乱光を分離する手段とを有することを特徴とする表示装置、さらに前記液晶素子に光を照射し、該照射の結果得られる散乱光と透過光を分離して表示を行なう表示方法である。

【0015】以下、図面を用いて本発明について更に詳しく説明する。図1は本発明の液晶素子の一例を示す断

面図である。同図において、基板101、101'はガラス、プラスチック等を用いることができる。

【0016】基板として用いることができるポリマーフィルムには、下記に示すようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。すなわち、低密度ポリエチレンフィルム、高密度ポリエチレンフィルム（三井東圧化学 ハイブリン等）、ポリプロピレンフィルム（東レ トレファン等）、ポリエステルフィルム（デュポン マイラー等）、ポリビニルアルコールフィルム（日本合成化学工業 ハイセロン等）、ポリアミドフィルム（東洋合成フィルム レイファン等）、ポリカーボネートフィルム（帝人 テイジンバンライト等）、ポリイミドフィルム（デュポン KAPTON等）、ポリ塩化ビニルフィルム（三菱樹脂 ヒシレックス等）、ポリ四ふつ化エチレンフィルム（三井フロロケミカル テフロン等）、ポリアクリルフィルム（住友ベークライト スミライト）、ポリスチレンフィルム（旭ダウ スタイロシート）、ポリ塩化ビニリデンフィルム（旭ダウサランフィルム）、セルロースフィルム、ポリフッ化ビニルフィルム（デュポン テドラー）、ポリエーテルスルホン（住友ベークライト スミライト）等が挙げられる。

【0017】基板上には、電極102、102'を形成するが、該電極には、ITO、SnO<sub>2</sub>等の透明電極やAl、Au、Ag、Cu、Cr等の金属膜が用いられる。なお、反射型表示素子としては、電極と反射層を兼ねていてもよい。電極102、102'は平面もしくは所定のパターンで形成される。

【0018】この様な透明電極102、102'を設けた基板101、101'には、配向制御膜103、103'として、例えば一酸化珪素、二酸化珪素、酸化アルミニウム、ジルコニア、フッ化マグネシウム、酸化セリウム、フッ化セリウム、シリコン窒化物、シリコン炭化物、ホウ素窒化物などの無機絶縁物質やポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリバラキシレリン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリスチレン、セルロース樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂やアクリル樹脂などの有機絶縁物質を用いて被膜形成した配向制御膜103、103'を設けることができる。

【0019】この配向制御膜103、103'は、前述の如き無機絶縁物質又は有機絶縁物質を被膜形成した後に、その表面をビーム、布や紙で一方に摺擦（ラビング）することによって得られる。本発明の別の好ましい具体例では、SiO<sub>2</sub>やSiO<sub>x</sub>などの無機絶縁物質を基板101、101'の上に斜め蒸着法によって被膜形成することによって配向制御膜103、103'を得ることができる。

【0020】また、別の具体例ではガラス又はプラスチックからなる基板101、101'の表面あるいは基板

101、101'の上に前述した無機絶縁物質や有機絶縁物質を被膜形成した後に、該被膜の表面を斜方エッチング法によりエッチングすることにより、その表面に配向制御効果を付与することができる。この配向膜の使用は、高分子液晶化合物を均一に配向させるのに効果的である。

【0021】前述の配向制御膜103、103'は、同時に絶縁膜としても機能させることが好ましく、このために、この配向制御膜103、103'の膜厚は一般に50Å～1μm、好ましくは100Å～5000Åの範囲に設定することができる。この絶縁層は表示層106に微量に含有される不純物等のために生ずる電流の発生を防止できる利点をも有しており、従って動作を繰返し行っても液晶化合物を劣化させることがない。

【0022】なお、電極基板間に表示層106を形成するが、該表示層は特定の高分子液晶化合物105と低分子液晶化合物104とからなっている。

【0023】用いられる表示層の厚みは、通常0.5～100μmであり、0.5μm未満ではコントラストが十分でなく、100μmを越えると駆動電圧が大きいため高速駆動が困難となる。より好ましくは、1～50μmの厚さが用いられる。

【0024】このとき、表示層においては、高分子液晶化合物105は連続したマトリックスを形成し、低分子液晶化合物104は島状もしくは管状となり分散している。島もしくは管の径は、0.1～10μmが好ましい。島もしくは管の径が0.1～10μmの範囲以外の場合では、散乱効率が悪く十分なコントラストが得られない。より好ましくは、0.3～3μmで用いられる。

【0025】なお、高分子液晶化合物と低分子液晶化合物の非相溶性については、DSCおよび偏光顕微鏡等で確認して用いる。

【0026】本発明において、高分子液晶化合物は非相溶の低分子液晶化合物と組み合わせて用いられるが、高分子液晶化合物は連続してマトリックスを形成していればよい。用いられる高分子液晶化合物の割合は、通常10～70wt%で用いられる。10wt%未満ではマトリックスの効果が減少し低分子液晶化合物を十分に配向制御させることが困難であり、70wt%を越えると低分子液晶化合物による屈折率変化の割合が減少してコントラストが十分にはとれなくなるために好ましくない。より好ましくは、高分子液晶化合物の割合は20～50wt%で用いられる。

【0027】本発明においては、高分子液晶化合物と低分子液晶化合物の組み合わせ方によっては、異常光に対する屈折率n<sub>1</sub>、もしくは常光に対する屈折率n<sub>2</sub>を一致させることが可能であり、その際はより良好なコントラストが得られる。しかし、必ずしも一致させなくとも、電界印加時と無電界時での低分子液晶化合物の電界応答に対する散乱度が十充芹が生じていれば光学素子として

使用できる。なお、本発明で屈折率差が一致している状態とは、その差が 0.05 以下であることが好ましい。

【0028】高分子液晶化合物は電界が印加されても分子が応答しないよう設計されており、例えばガラス転移点以下で使用するか、あるいは  $\Delta\epsilon$  が負のものを使用すれば、無電界時は配向膜により分子を基板に水平に配向させており、電界を印加しても分子は水平に配向したままで分子の応答はないものを使用することができる。

【0029】低分子液晶化合物と高分子液晶化合物の相溶性は低い方が好ましく、より好ましくは非相溶である必要がある。主鎖型高分子液晶化合物は低分子液晶化合物との相溶性が低くより望ましい。

【0030】また、マトリックスとして使用した高分子液晶化合物は、配向したのち電場等の外部場によってその配向が変化しないことが望まれるが、主鎖型高分子液晶化合物はその点においても優れている。

【0031】さらに、主鎖型高分子液晶化合物のくり返し単位はエステル結合を有しているものがよく、エステル結合を有していると高分子液晶化合物で形成される媒体の誘電率を大きくすることができ、そのことにより、低分子液晶化合物にかかる実効電圧値を大きくすることができ、低分子液晶化合物の電界応答速度を上げることができ、また、エステル結合を有するものは、電界印加前の初期状態における配向が優れているため、結果としてコントラストが良好になるという特徴がある。

【0032】本発明によれば電極を有する基板間に、誘電率異方性が負の重合性液晶モノマーと低分子液晶化合物からなる組成物を封入し、該重合性液晶モノマーを重合した液晶素子とすることにより、正の誘電率異方性を有する低分子液晶化合物が電圧により応答しても、重合性液晶モノマー重合体と低分子液晶化合物との界面にお

いて、該重合性液晶モノマー重合体と低分子液晶化合物からなる組成物は誘電率異方性が打ち消し合うことにより、低分子液晶化合物の応答に引きずられて重合性液晶モノマー重合体が動くことはない。このように界面部分における重合性液晶モノマー重合体が引きずられて応答しないことで、電圧の昇圧、降圧で光透過率においてヒステリシスが表れることを防止することが可能となる。特に、誘電異方性の値が -3.0 以下がよい。これにより、電圧制御による階調表示を精度よく行なうことができる。

【0033】本発明における表示層は以下のものが使用される。まず第 1 に、表示層 106 として、重合性液晶モノマーと低分子液晶化合物からなる組成物を前記の電極を有する基板 101、101' 間に封入し、液晶状態で該重合性液晶モノマーを重合することによって得られた表示層を提供する。該重合性液晶モノマーの重合体は図 1 で示せば 105 となり、重合時に低分子液晶化合物 104 と分離する。

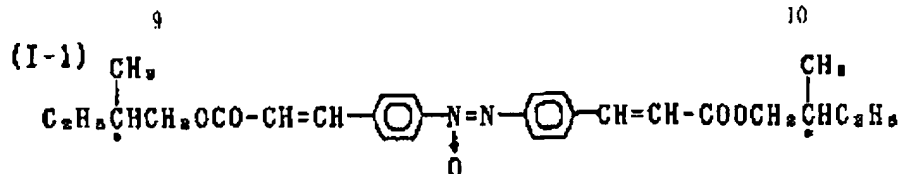
【0034】該重合性液晶モノマー重合体と低分子液晶化合物の非相溶性については、前述のとおり DSC および偏光顕微鏡等で確認できる。

【0035】また、重合性液晶モノマー重合体と低分子液晶化合物の分散状態、分散割合は前述の通りである。なお、重合性液晶モノマー重合体 105 と低分子液晶化合物 104 が非相溶化するためには、架橋性モノマーを共重合し、3 次元架橋することによることも好ましい。

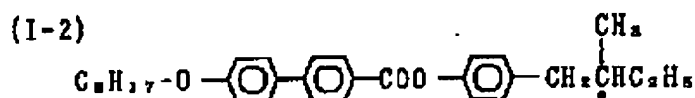
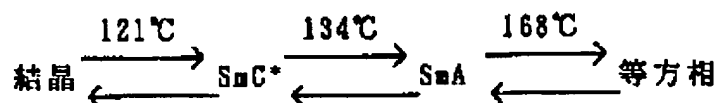
【0036】次に、第 1 の発明で具体的に用いられる低分子液晶化合物の構造および低分子液晶化合物組成物の名称を以下に示すが、これに限定されるものではない。

【0037】

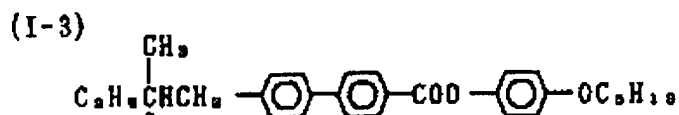
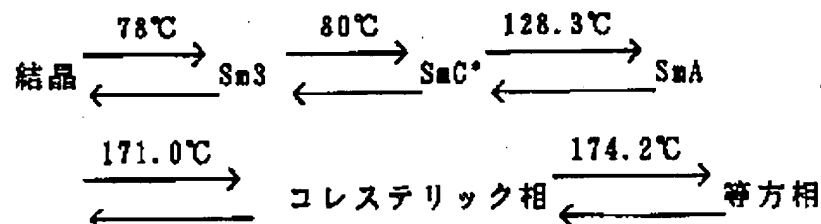
【化 1】



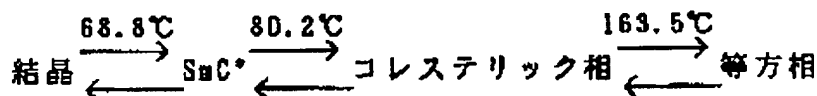
4,4'-アゾキシシンナミックアシッド-ビス  
(2-メチルブチル) エステル

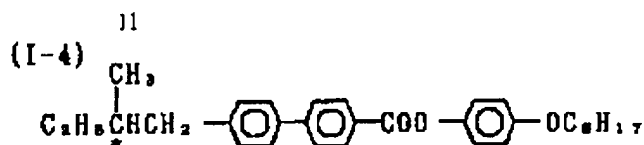


4-(2'-メチルブチル) フェニル-4'オクチル  
オキシビフェニル-4-カルボキシレート

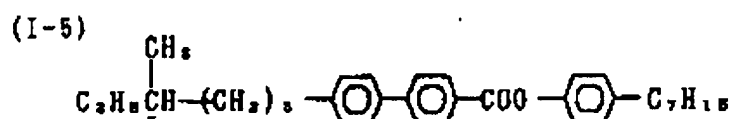
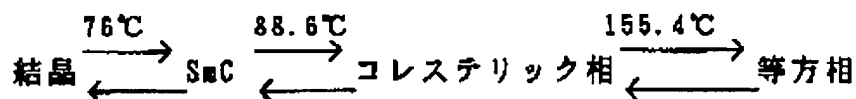


4-ヘキシルオキシフェニル-4-(2'-メチル  
ブチル) ビフェニル-4'-カルボキシレート

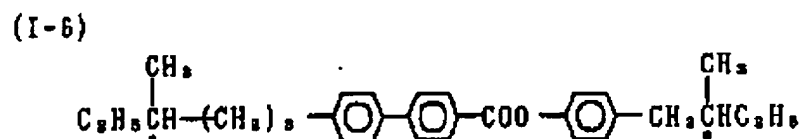
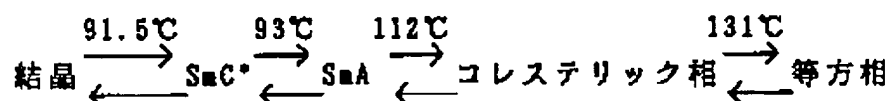




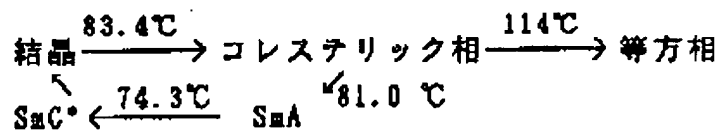
4-オクチルオキシフェニル-4-(2'-メチル  
ブチル)ビフェニル-4'-カルボキシレート



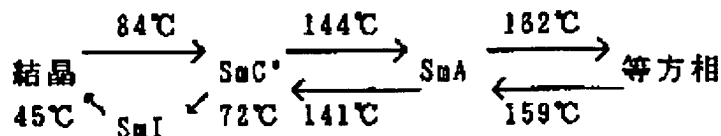
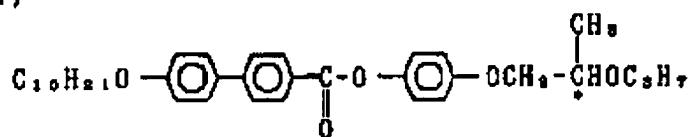
4-ヘキシルオキシフェニル-4-(2'-メチル  
ブチル)ビフェニル-4'-カルボキシレート



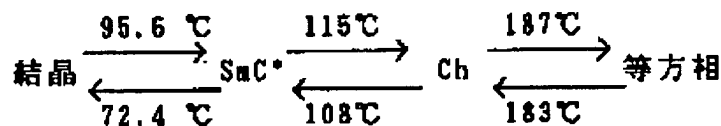
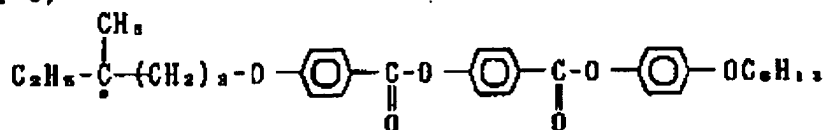
4-(2'-メチルブチル)フェニル-4-(4'-メチル  
ヘキシル)ビフェニル-4'-カルボキシレート



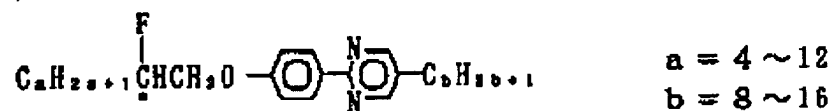
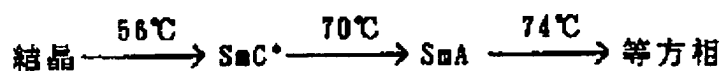
(I-7)



(I-8)



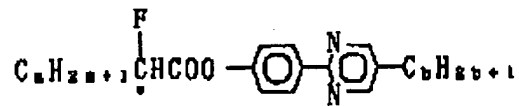
(I-9)

 $a = 4 \sim 12$  $b = 8 \sim 16$  $a = 6, \quad b = 12$ 

{0040}

[化4]

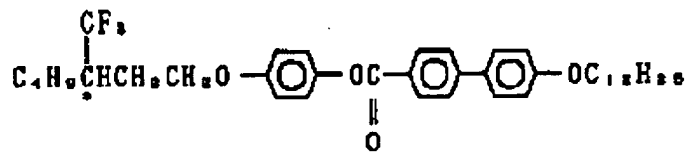
(I-10)



$$a = 8, \quad b = 10$$

結晶  $\xleftarrow{33^\circ\text{C}} \text{SmC}^* \xleftarrow{43^\circ\text{C}} \text{SmA} \xleftarrow{46^\circ\text{C}} \text{コレステリック相} \xleftarrow{48^\circ\text{C}} \text{等方相}$

(I-11)



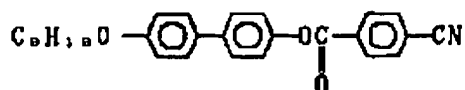
結晶  $\xrightarrow{58^\circ\text{C}} \text{SmC}^* \xrightarrow{120^\circ\text{C}} \text{SmA} \xrightarrow{146^\circ\text{C}} \text{等方相}$

[0041]

[化5]

ノンカイラルスメクチックを示す液晶化合物の例

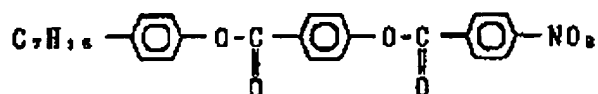
(I-12)



4'-n-ノニルオキシ-4-ビフェニル-4-シアノベンゾエート

等方相 → ネマチック → スメクチック C

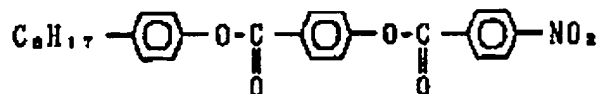
(I-13)



4-n-ヘプチルフェニル-4-(4'-ニトロベンゾイルオキシ)ベンゾエート (DB<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>)

等方相 → ネマチック → スメクチック A

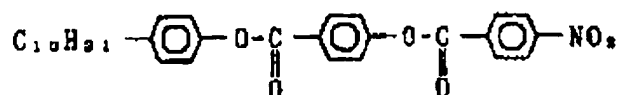
(I-14)



4-n-オクチルフェニル-4-(4'-ニトロベンゾイルオキシ)ベンゾエート (DB<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>)

等方相 → ネマチック → スメクチック A → スメクチック C

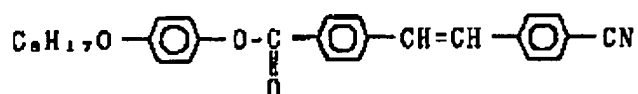
(I-15)



4 - n - デシルフェニル - 4 - (4' - ニトロベンゾイルオキシ) ベンゾエート (DB<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>)

等方相 → ネマチック → スメクチック A → スメクチック C

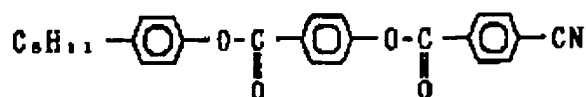
(I-16)



トランス - 4 - (4' - オクチルオキシベンゾイルオキシ) - 4' - シアノスチルベン (T8)

等方相 → ネマチック → スメクチック A<sub>1</sub> → ネマチック  
→ スメクチック A<sub>2</sub>

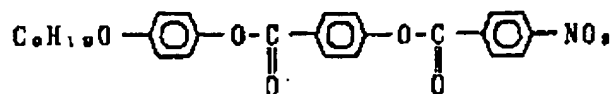
(I-17)



4 - n - ペンチルフェニル - 4 - (4' - シアノベンゾイルオキシ) ベンゾエート (DB<sub>5</sub>CN)

等方相 → ネマチック → スメクチック A

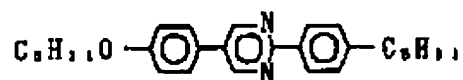
(I-18)



4-n-ノニルオキシフェニル-4-(4'-ニトロベンゾイルオキシ)ベンゾエート (DB<sub>9</sub>ONO<sub>2</sub>)

等方相→ネマチック→スメクチックA→スメクチックC

(I-19)



2-(4'-n-ベンチルフェニル)-5-(4'-n-ベンチルオキシフェニル)ピリミジン

等方相→スメクチックA→スメクチックC  
→スメクチックF→スメクチックG

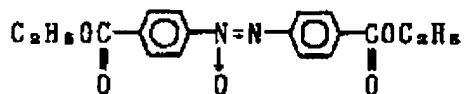
(I-20)



4-シアノ-4'-n-オクチルオキシビフェニル  
(8OCB)

等方相→ネマチック→スメクチックA

(I-21)



エチル - 4 - アゾベンゾエート

等方相 → スメクチック A

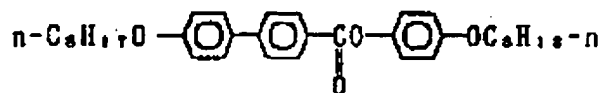
(I-22)



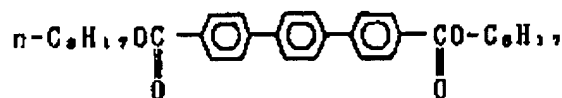
4 - n - ヘキシル - 4' - n - ヘキシルオキシビフェニル

等方相 → スメクチック B → スメクチック E

(I-23)

4 - n - ヘキシルオキシフェニル - 4' - n - オクチル  
オキシビフェニル - 4 - カルボキシレート等方相 → ネマチック → スメクチック A → スメクチック C  
→ スメクチック B

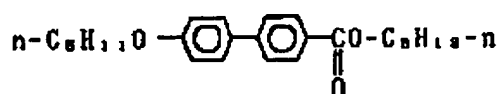
(I-24)



ジ-*n*-オクチル-4,4'-ターフェニルジカルボキシレート

等方相→スメクチックA→スメクチックC

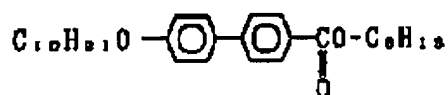
(I-25)



*n*-ヘキシル-4'-*n*-ペンチルオキシビフェニル-4-カルボキシレート (650BC)

等方相→スメクチックA→スメクチックB  
→スメクチックE

(I-26)



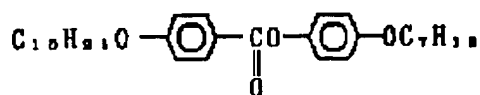
4-*n*-ヘキシル-4'-*n*-デシルオキシビフェニル-4-カルボキシレート

等方相→スメクチックA→スメクチックC

[0046]

【化10】

(I-27)



4-*n*-ヘプチルオキシフェニル-4-*n*-デシルオキシベンゾエート

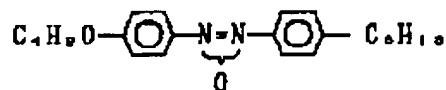
等方相→スメクチックA→スメクチックC

[0047]

【化11】

ネマチックを示す液晶化合物及び組成物の例

(I-28)



4-ヘキシル-4'-ブチルオキシアゾキシベンゼン

等方相  $\xleftrightarrow{90^\circ\text{C}}$  N  $\xleftrightarrow{27^\circ\text{C}}$  Cryst.

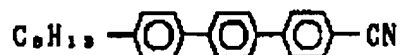
(I-29)



ペンチルシアノビフェニル

等方相  $\xleftrightarrow{35^\circ\text{C}}$  N  $\xleftrightarrow{24^\circ\text{C}}$  Cryst.

(I-30)



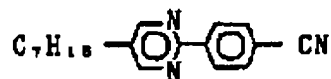
ヘキシルシアノターフェニル

等方相  $\xleftrightarrow{228^\circ\text{C}}$  N  $\xleftrightarrow{125^\circ\text{C}}$  Cryst.

[0048]

[化12]

(I-31)



ヘプチルシアノフェニルピリミジン

等方相  $\xleftrightarrow{50^\circ\text{C}}$  N  $\xleftrightarrow{44^\circ\text{C}}$  Cryst.

[0049] (I-32)

メルク社 Z-1625

ネマチック温度範囲  $-10 \sim 60^\circ\text{C}$ 

(I-33)

BDH社 E-7

ネマチック温度範囲  $-10 \sim 60^\circ\text{C}$ 

(I-34)

ワッシュ社 R-200

ネマチック温度範囲  $0 \sim 65^\circ\text{C}$ 

(I-35)

大日本インキ社 D-X01A

50 ネマチック温度範囲  $-26 \sim 68^\circ\text{C}$

【0050】(1-36)

メルク社 ZLI-2008

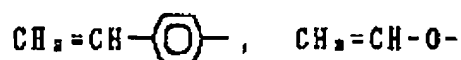
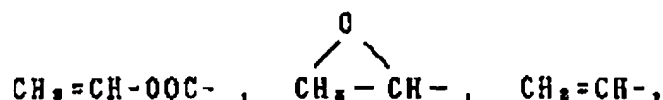
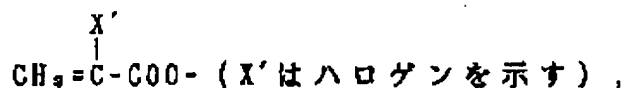
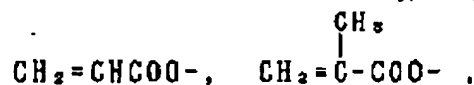
T<sub>cl</sub>=64℃

(1-37)

メルク社 ZLI-1840

T<sub>cl</sub>=90℃

(1-38)



【0053】で表される重合性基を1個有するもの、または重合性基を2個以上有するものをいう。なお、本発明でいう重合性液晶モノマーは単独では液晶性を示さなくとも重合体が液晶性を示せばよい。

【0054】例えば、下記的一般式(1)で示される。

【0055】

【化14】

X-Y M-Z

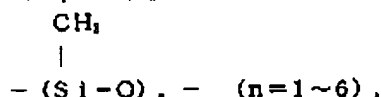
(1)

【0056】一般式(1)において、Xは上記重合性基を示す。Yはフレキシブルスパーサーを示し、例えば

【0057】

【化15】 $-(\text{CH}_2)_n-$  (n=0~15)。

$-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-$  (n=1~4)。



$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-$  (n=1~3)。

$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-$  (n=1~4)。

$-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{O}-$  (n=0~15)。

等から選ばれる。

【0058】Mはメソゲン基を示し、例えば

【0059】

【化16】

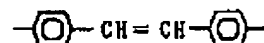
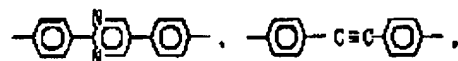
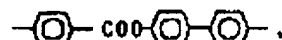
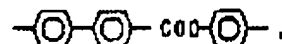
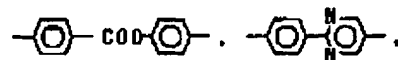
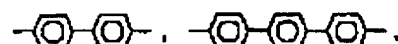
DIC TN403

T<sub>cl</sub>=82℃

【0051】第1の発明で用いられる重合性液晶モノマーは、

【0052】

【化13】



【0060】等から選ばれる。

【0061】Zは末端基を示し、例えば

【0062】

【化17】 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  (n=1~10)。

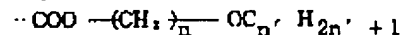
$-\text{H}$ 、

$-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  (n=1~10)、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}$

1、 $-\text{F}$ 。

【0063】

【化18】



(n, n' = 1~10)

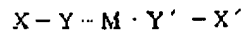
【0064】

【化19】 $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  (n=1~10)、 $-\text{NO}_2$ 。

50 【0065】等から選ばれるが、メソゲン基に複数置

換されていてもよい。

【0066】また、重合性基を2個以上有する重合性液晶モノマーの構造としては、例えば下記的一般式(1)で表わされるようなものが用いられるが、重合性基



一般式(1)において、X、X'は前記重合性基を示し、Mは前記メゾーゲン基、Y、Y'は前記フレキシブルスパーサを示す。

【0068】さらに、本発明において、より具体的な重合性液晶モノマーとしては、次のようなものが用いられるが、それらの重合性液晶モノマーは単独でも又は2種

とメゾーゲン基を有していればよく、またそれらの基はいくつあってもよい

【0067】

【化20】

(11)

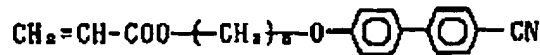
以上を組み合わせて用いることができる。より好ましくは、重合性基を2個以上有するものを少なくとも一種用いる組み合わせが望ましい。

【0069】

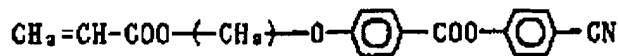
【化21】

## 重合性液晶モノマー

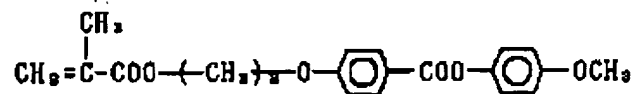
(II-1)



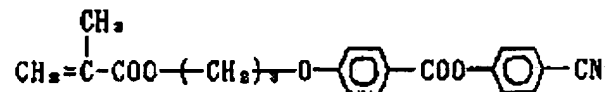
(II-2)



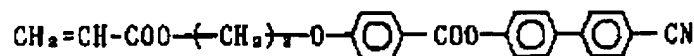
(II-3)



(II-4)



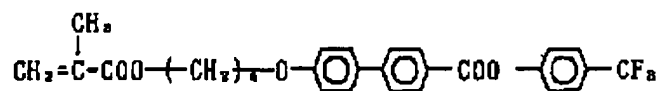
(II-5)



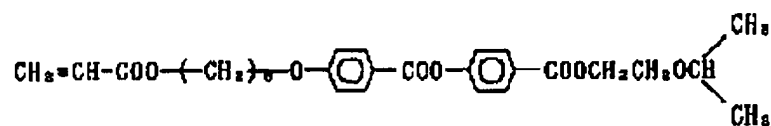
【0070】

【化22】

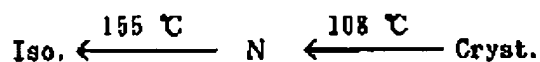
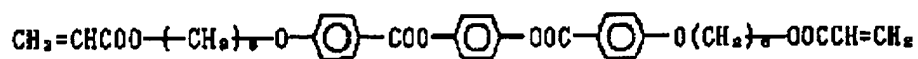
( II - 6 )



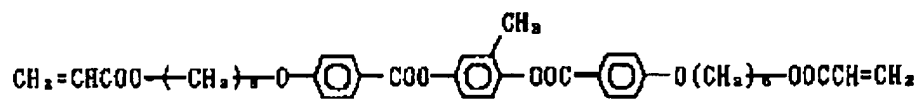
( II - 7 )



( II - 8 )



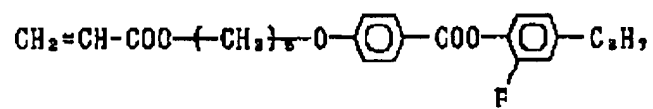
( II - 9 )



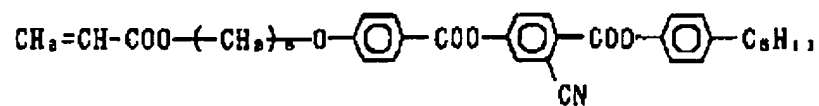
[ 0 0 7 1 ]

[ 化 2 3 ]

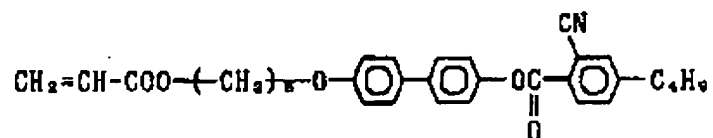
( II - 10 )



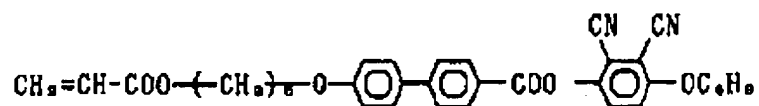
( II - 11 )



( II - 12 )



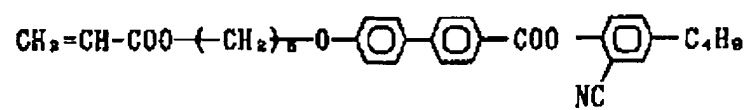
( II - 13 )



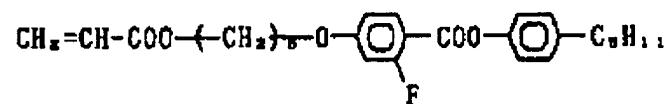
[ 0 0 7 2 ]

[ 化 2 4 ]

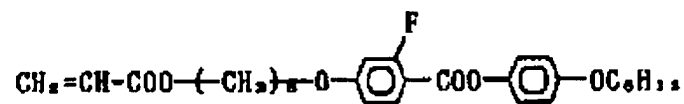
37  
( II - 1 4 )



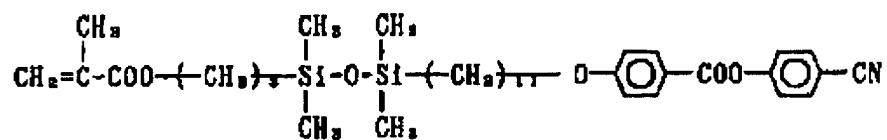
( II - 1 5 )



( II - 1 6 )



( II - 1 7 )

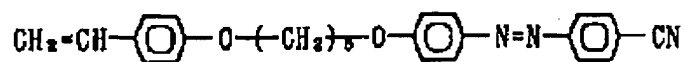


[ 0 0 7 3 ]

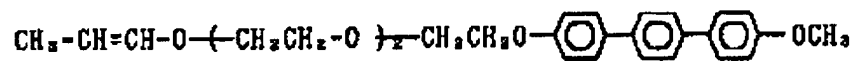
[ 化 2 5 ]

39

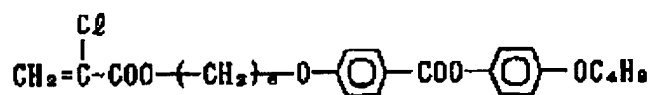
( II - 1 8 )



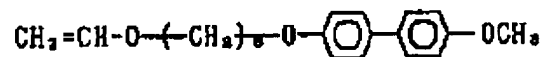
( II - 1 9 )



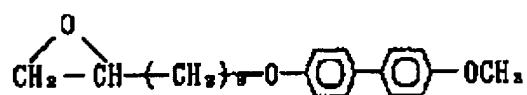
( II - 2 0 )



( II - 2 1 )



( II - 2 2 )



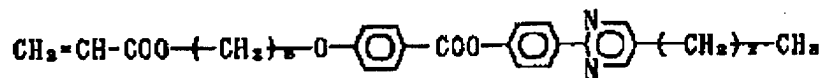
[ 0 0 7 4 ]

[ 化 2 6 ]

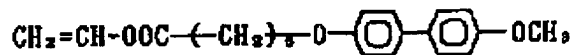
41  
( II - 23 )



( II - 24 )



( II - 25 )



【0075】本発明において用いられる重合性液晶モノマーは、重合開始剤を用いて重合することにより、重合性液晶モノマー重合体となる。重合方法としては、ラジカル重合・アニオン重合・カチオン重合・開環重合・グループ移動重合等が用いられ、熱もしくは光を与えることにより重合が開始される。

【0076】重合開始剤は、重合性液晶モノマーと低分子液晶化合物からなる組成物に対して0.05～10wt%の範囲で用いられ、0.05wt%未満では重合収率が十分でなく、良好な重合体を得ることができず、また10wt%をこえると分解物や重合開始剤そのものが液晶性に悪影響を与え、例えば液晶温度範囲等を狭める等の悪影響を与えるため好ましくない。より好ましくは、0.1～5wt%の範囲で用いられる。

【0077】光重合開始剤としては、例えばベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、チオキサントン系等が挙げられる。より具体的には次のような化合物が用いられる。

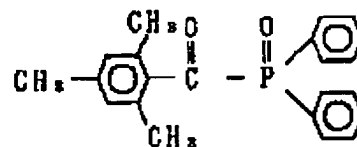
【0078】

【化27】

### 光重合開始剤

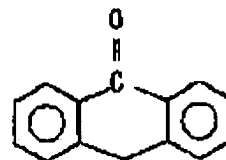
( III - 1 )

### アシルホスフィンオキサイド



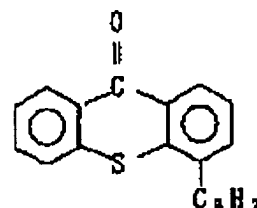
30 ( III - 2 )

### ミヒラーケトン



( III - 3 )

### イソブチルチオキサントン

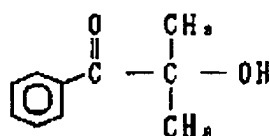


[0079]

[化28]

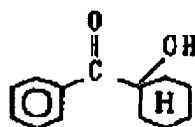
( III - 4 )

ダロキュアー (Darocur) 1173



( III - 5 )

イルガキュアー (Irgacure) 184 (チバガイキー社)



( III - 6 )

イルガキュアー (Irgacure) 907 (チバガイキー社)

( III - 7 )

イルガキュアー (Irgacure) 651 (チバガイキー社)

( III - 8 )

ヴィキュアー (Vicure) 55 (スタッファーケミカル社 (Stauffer Chemical) 社)

【0080】 以上のような重合開始剤に対して、開始剤・増感剤等を併用してもよい。また、本発明における重合性液晶モノマーと低分子液晶化合物との組成物において、その液晶性を喪失しない範囲で他の重合性オリゴマー、重合性モノマーを混合して用いることが可能である。

【0081】 その重合性オリゴマー、重合性モノマーの具体例としては、

- (IV-1) トリメチロールプロパントリアクリレート  
(IV-2) ペンタエリスリトールトリアクリレート  
(IV-3) トリプロピレングリコールジアクリレート  
(IV-4) 1,6-ヘキサジオールジアクリレート

ート

(IV-5) ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート

(IV-6) テトラエチレングリコールジアクリレート

【0082】 (IV-7) ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート

(IV-8) ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(IV-9) ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(IV-10) グリシジルアクリレート

(IV-11) ヘプタデカクロロデシルアクリレート

(IV-12) γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

50

(I V-13)

[化29]

[0083]



【0084】等が挙げられる。

【0085】次に、第2の発明である表示層について説明する。該表示層としてエステル結合を有する主鎖型高分子液晶化合物と低分子液晶化合物の混合物が使用される。

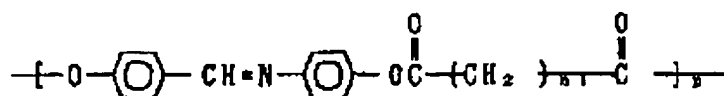
【0086】ここで用いられる主鎖型高分子液晶化合物

としては次のようなものがあり、低分子液晶化合物の組み合わせにおいては非相溶性のものが適宜選択されて用いられる。(下記式(1)～(13)中、pは5～1000、1≤n₁<15である。)

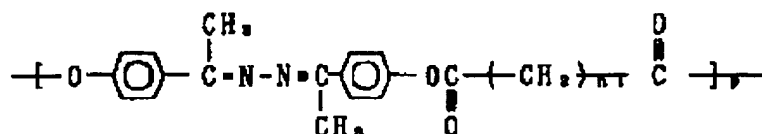
10 【0087】

[化30]

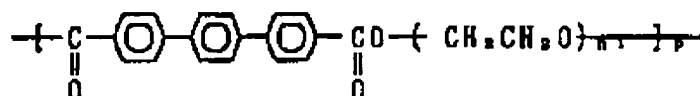
(1)



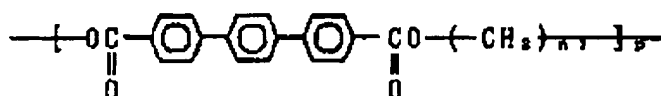
(2)



(3)



(4)

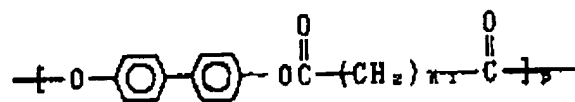


【0088】

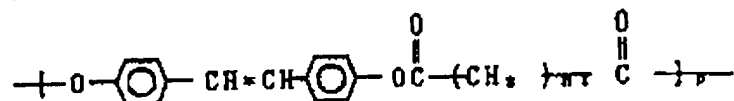
[化31]

47

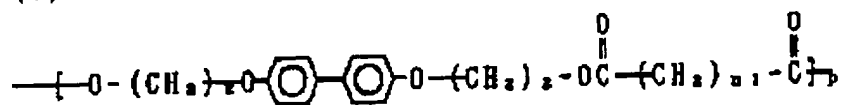
(5)



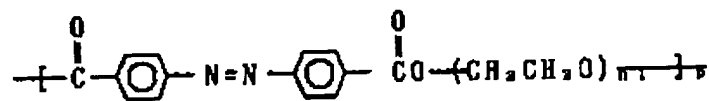
(6)



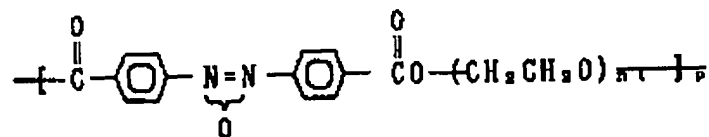
(7)



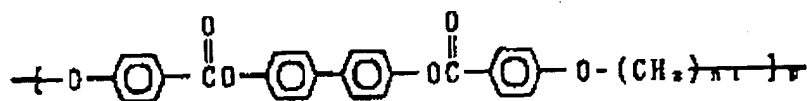
(8)



(9)



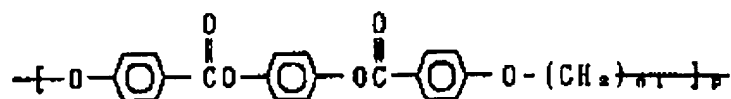
(10)



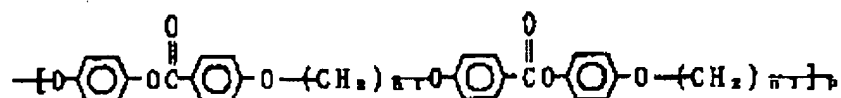
[0089]

[化32]

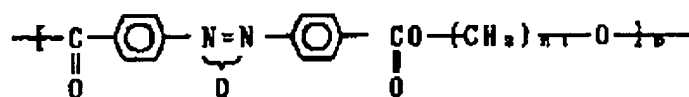
(11)



(12)



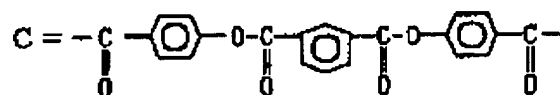
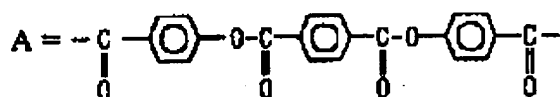
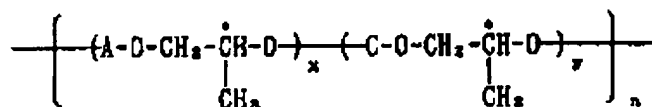
(13)



[0090]

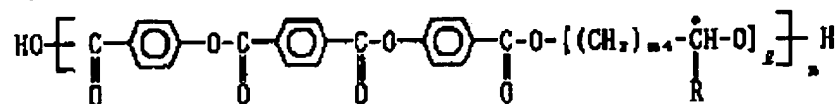
[化33]

(14)

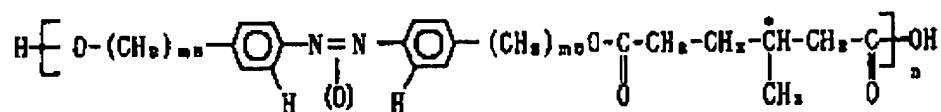


(x + y = 1.0, n = 5 ~ 1000)

(15)

(m<sub>1</sub> = 1 ~ 3, ℓ = 1 ~ 20)

(16)

(m<sub>2</sub> = 0 ~ 5)

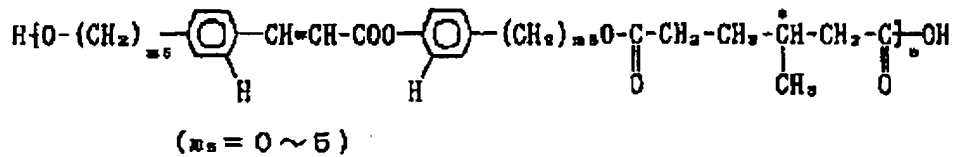
[0091]

[化34]

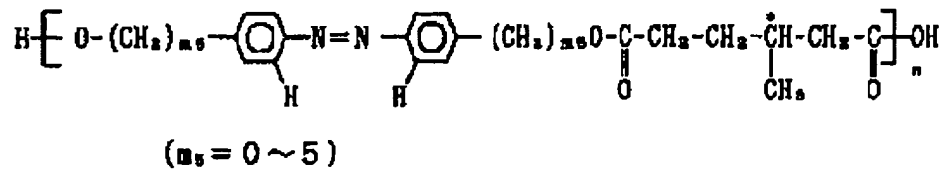
51

52

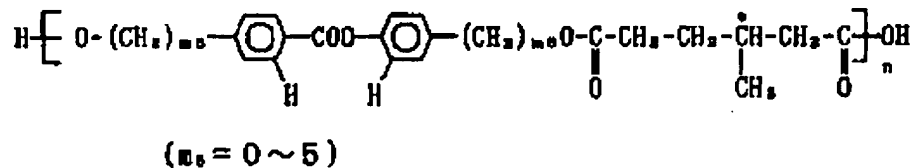
(17)



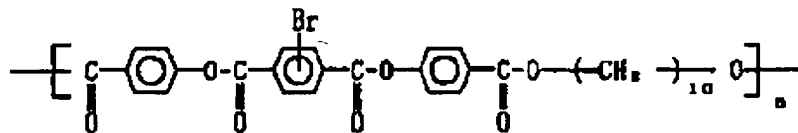
(18)



(19)



(20)



【0092】前記高分子液晶化合物は単独で用いることも、2種以上を混合もしくは共重合して使用することも可能である。更に、本発明の高分子液晶素子における表示層に用いられる高分子液晶化合物としては、強誘電性高分子液晶を用いることができる。

【0093】本発明において用いることのできる強誘電性高分子液晶としては、カイラルスメクチック相を有しており、具体的にはSmC'相、SmH'相、SmI'相、SmJ'相、SmG'相を有しているものである。強誘電性を選択すると、高分子液晶化合物で形成される

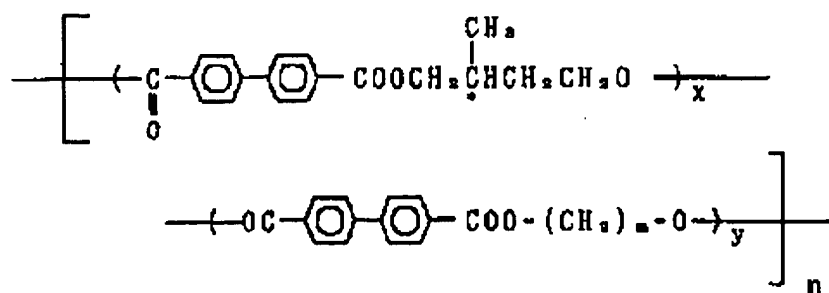
媒体の誘電率を大きくすることができ、そのことにより低分子液晶化合物にかかる実効値電圧を大きくすることができ、低分子液晶化合物の電界応答速度を上げることができる。

【0094】次に、本発明において用いることができる強誘電性高分子液晶のいくつかの具体例を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

【0095】

【化35】

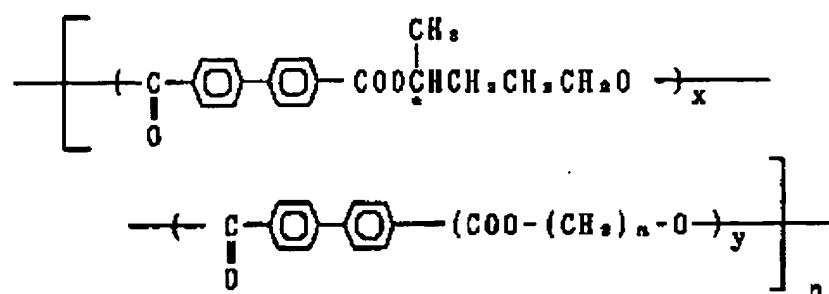
(21)



$$x = 0.1 \sim 1.0, \quad x + y = 1.0$$

$$m = 4 \sim 12, \quad n \geq 3$$

(22)

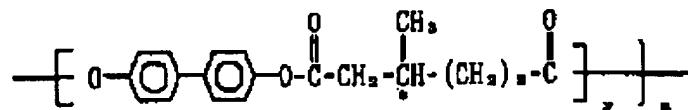
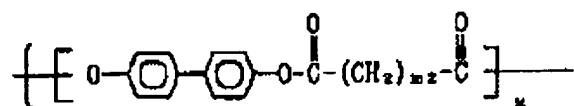


$$x = 0.1 \sim 1.0, \quad x + y = 1.0$$

$$m = 4 \sim 12, \quad n = 5 \sim 1000$$

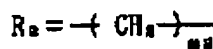
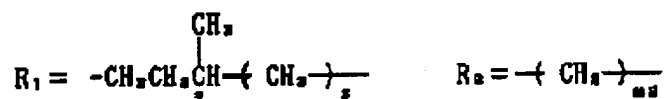
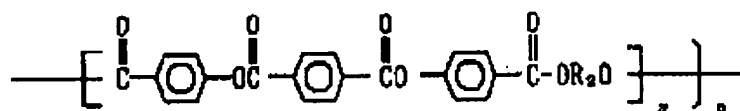
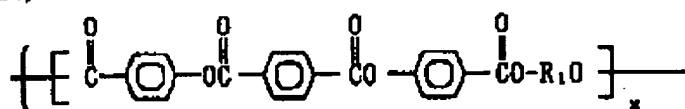
【0096】また、ブレンド等によって強誘電性を発現 30 【0097】  
 することが可能な光学活性高分子液晶も用いることがで 【化36】  
 きる。具体的には下記のようなものが挙げられる。

(23)



(n = 2 ~ 15, x + y = 1)

(24)

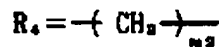
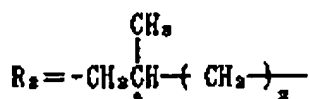
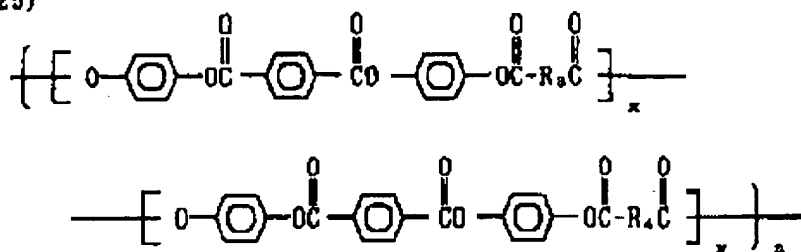


(x + y = 1, n = 2 ~ 15)

[0098]

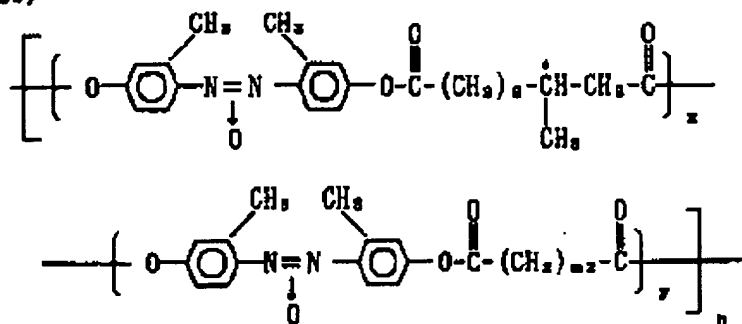
[化37]

(25)



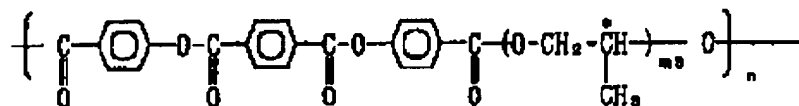
$$(x + y = 1, m_2 = 2 \sim 15)$$

(26)



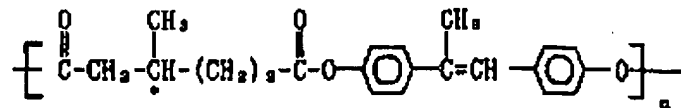
$$(x + y = 1, m_2 = 2 \sim 15)$$

(27)

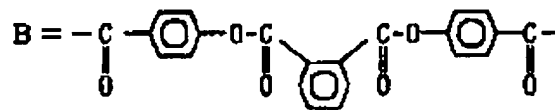
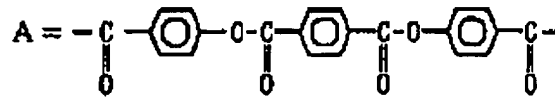
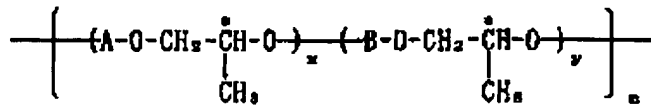


$$(m_3 = 1 \sim 5)$$

(28)

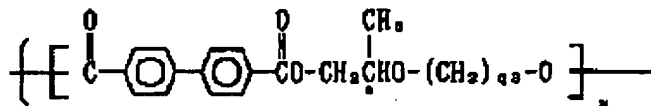


(29)



$$(x + y = 1)$$

(30)



$$(q_3 = 1 \sim 10, x + y = 1)$$

【0100】次に、第2の発明で具体的に用いられる低分子液晶化合物は前述の例が同様に挙げられる。

【0101】第2の発明である前記高分子液晶化合物と低分子液晶化合物からなる混合物においては、該混合物を配向させるのに、前述の配向膜を用いた配向法のみでなく、下記のような配向法によっても良好な配向が得られる。分子配列を行うものとしては、一軸延伸、二軸延伸、インフレーション延伸等の延伸法やシエアリングによる再配列が使用できる。そしてこのような配向法を使用するなら、素子に配向膜を形成させなくてもよい場合もある。

【0102】第2の発明における高分子液晶化合物と低分子液晶化合物の分散状態、分散割合も前述の通りである。

【0103】さらに、第1の発明でいう表示層は、誘電率異方性が負の重合性液晶モノマーと誘電率異方性が正の低分子液晶化合物の組成物を前記電極基板間に封入し、液晶状態で該重合性液晶モノマーを重合することによって得た表示層とするとより好ましい。

【0104】ここで誘電率異方性 ( $\Delta\epsilon$ ) の測定は以下のように行なった。低分子液晶化合物については、セルギャップ10 $\mu\text{m}$ 、電極面積1 $\text{cm}^2$  (Cr 2000 Å) のセルへ液晶を注入し、LCRメーター (HP4192A) によって容量を測定して誘電率を求めた。電極表面にポリイミド (日立化成 (株) 製、HL-1110) 膜を形成し、ラビング処理したものより、 $\epsilon_{\perp}$  を求め、シランカップリング剤 (東レシリコーン、AY-43-021) にて処理したものから  $\epsilon_{\parallel}$  を求めた。この

とき  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$  である。

【0105】重合性液晶モノマーには、メソーゲン基と重合性基を有するものが用いられ、重合性基やメソーゲン基は複数個含まれていてもよい。

【0106】重合性液晶モノマーが単独で液晶相を示すときは、垂直配向および水平配向させることにより誘電率異方性を測定することが可能である。(岡野光治・小林駿介共編“液晶=基礎編”215~220頁、1985年、鮮風館発行参照) また、単独で液晶相を示さないものは、誘電率が既知の低分子液晶と混合し、外挿することにより求められる。

【0107】具体的に用いられる誘電率異方性が正の低分子液晶化合物としては、前述の(I-1)から(I-20)までの化合物、あるいは(I-25)、(I-29)から(I-35)までの化合物が挙げられる。また、誘電率異方性が負の重合性液晶モノマーとしては、(II-3)、あるいは(II-7)から(II-16)の化合物が挙げられる。

【0108】本発明に用いられる重合性液晶モノマーの誘電率異方性は、好ましくは-1.0以下である。-1.0を超えると正の誘電率異方性を示す低分子液晶化合物と組み合わせたときに、誘電率異方性の小さい低分子液晶化合物しか用いることが出来ないため応答速度が低下し、しきい値電圧が上昇して好ましくない。より好ましくは-2.0以下、さらに好ましくは-3.0以下の誘電率異方性を有する重合性液晶モノマーが用いられる。

【0109】また、ヒステリシスが防止された実用上有効な液晶素子を得るには、誘電率異方性が-3.0以下の高分子液晶性化合物(重合性液晶モノマーの重合体も含む)を使用するとよい。

【0110】ここで高分子液晶化合物の誘電率異方性( $\Delta \varepsilon$ )の正負の測定は以下に行なった。高分子液晶化合物については、ITO電極を形成したガラス基板上へ前記と同様にラビング処理したポリイミド膜を形成し、更に高分子液晶化合物膜を約10 $\mu$ mの膜厚で形成したものへ、同様のITO電極を形成したガラス基板を重ね合わせ、Tg以上で配向処理したものへ、Tg以上の液晶温度範囲で $\pm 50$ V、60Hzの矩形波を印加し、偏光顕微鏡下で光透過率が減少したものを $\Delta \varepsilon > 0$ 、変化しないものを $\Delta \varepsilon < 0$ とした。

【0111】図2(a)、(b)は本発明の液晶素子の他の例を示し、図2(a)は液晶素子の平面図、図2(b)はそのAA'線断面図である。同図2において、本発明における液晶素子は、ガラス板又はプラスチック板などからなる一対の基板1、1'(少なくとも一方の基板が複屈折を有する)をスペーサ4で所定の間隔に保

160℃

Iso. ————— Sm ————— Cryst.

【0118】であった。この重合性液晶モノマー(II-50) ( $\Delta \varepsilon > 0$ ,  $n_o = 1.67$ ,  $n_e = 1.53$ )

持し、この一対の基板1、1'をシーリングするために接着剤6で接着したセル構造を有しており、さらに基板1'の上には複数の透明電極2'からなる電極群(例えば、マトリクス電極構造のうちの走査電圧印加用電極群)が、例えば罫状パターンなどの所定パターンで形成されている。また、基板1の上には前述の透明電極2'と交差させた複数の反射層電極2からなる電極群(例えば、マトリクス電極構造のうちの信号電圧印加用電極群)が形成されている。図中、符号3は表示層、5は配向制御膜を示す。

【0112】次に、本発明の液晶素子を、照射手段、該液晶素子に電圧を印加する手段、該液晶素子に照射した光のうち透過光と散乱光を分離する手段とを組み合わせる表示装置を得る。

【0113】次に、図3は本発明の液晶素子を用いた表示装置の一例を示す説明図である。同図はシュリーレン光学系を用いたフルカラー投射型表示装置を示す。同図において、光源ユニット301からの白色光は、ダイクロイックミラー302、302'、302''によりR、G、Bの3原色に分類される。分離された光は、シュリーレンレンズ308、308'、308''によって液晶素子303、303'、303''へ投写される。このとき液晶素子は液晶素子駆動装置307により電圧が印加され駆動される。この液晶素子は単純マトリクスや非線形素子を用いたものも用いられるが、より好ましくは各画素毎にスイッチを有するTFTタイプのものが表示コントラスト、応答速度、階調表示の点で優れている。

【0114】ここで選択画素は白濁状態となり、入射光を散乱し、非選択画素は入射光を透過する。この透過光と散乱光をシュリーレン光学系304、304'、304''により分離したところコントラスト100の非常に良好な表示が得られた。この透過光をダイクロイックプリズム305によって合成し、投写レンズ306によってスクリーンへ投写したところ良好なフルカラー画像が得られた。

【0115】

【実施例】以下、実施例を示し本発明をさらに具体的に説明する。

【0116】実施例1

重合性液晶モノマー(前述のII-6)をC. Noëlら(Makromol. Chem., Macromol. Symp. 24, 283 (1989))の方法により合成した。得られた重合性液晶モノマー(II-6)のIR(赤外線吸収スペクトル)を図6に示す。また、DSCによる相転移は

【0117】

【数1】

117℃

と、メルク社製、ネマチック液晶 (LC)、ZLI-2008 ( $\Delta\epsilon = +16$ ,  $n_e = 1.71$ ,  $n_o = 1.52$ ) との相溶性を、DSC および偏光顕微鏡にて測定した結果、図4に示す相図を得た。

#### 【0119】実施例2

重合性モノマー (I-8) を下記の文献に記載されている方法により合成した。[デー、ジェイ、ブロー、アール、エイ、エム、ヒックメット及びゲルチャラ

(D. J. Broer, R. A. M. Hikmet and Ger Challa), マクロモレキュラーケミストリー (Makromol. Chem.), 190, 3201頁 (1989年)] 得られた重合性液晶モノマー (I-8) のIRの測定結果を図7に、NMR (核磁気共鳴スペクトル) の測定結果を図8に示す。この重合性液晶モノマー (I-8) ( $\Delta\epsilon < 0$ ) と、メルク社製、ネマチック液晶 (LC)、ZLI-2008 との相溶性を、DSC および偏光顕微鏡にて測定した結果、図5に示す相図を得た。

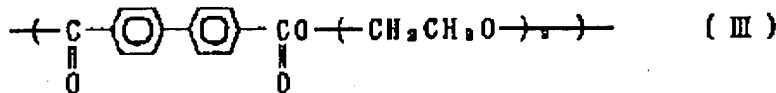
#### 【0120】実施例3

低分子液晶および重合性液晶モノマーからなる組成物を封入するためのセルを下記のようにして作成した。1.1mm厚の青板ガラスへ、厚さ1000ÅのITOと厚さ500ÅのSiO<sub>2</sub>を蒸着した基板 (松崎真空 (株) 製) を用いて、この基板へ、ポリアミク酸溶液 (サンエパー100、日産化学 (株) 製) を、N-メチルピロリドン (NMP) および2-n-ブトキシエタノールにて6倍に希釈したものをスピナー塗布し、270℃で焼成して厚さ200Åのポリイミド膜を形成した。更に、このポリイミド膜をラビング法によって配向処理し、軸配向性の配向膜とした。

【0121】この基板に平均直径8.6μmのシリカスベサ (触媒化成工業 (株)、真絲球: SW8.6μm) を散布して、上記と同様の処理をした他の基板をはり合わせ、周囲を熱硬化性エポキシ樹脂 (三井東洋化学 (株) 製、ストラクトボンドEH-454NF) にて封止した。次に、実施例1の組成物において、低分子液晶化合物8重量部に重合性液晶モノマー (I-6) を4重量部加え、さらに光重合開始剤として、チバガイギー社製、イルガキュア (Irgacure) 651を0.1重量部を加えた組成物を、100℃にて、上記の方法により作成したセルへ、毛管法によって注入した。

【0122】次に、このセルを80℃に保持し、40Wの高圧水銀ランプを30cmの距離から照射したところ液晶状態を保ったまま重合が進行した。約20分後、透明性の良好な液晶素子が得られた。

【0123】この素子を偏光顕微鏡にて観察しながら、



【0132】T<sub>g</sub>=38℃、T<sub>c1</sub>=165℃、

60Hz、±50Vの矩形波を印加したところ、低分子液晶部分は応答したが、高分子液晶からなるマトリックスはまったく応答が観察されなかった。ヘイズメーターで測定したところ、ヘイズが5%と良好であった。

【0124】該液晶素子へ、100Hz、20Vの電圧を印加したところ白濁した。透明状態と白濁状態のコントラスト比は20:1と良好であった。次に、上記の液晶素子を用いて、図3に示す表示装置を作成し、コントラストを測定すると、20:1と良好であった。

【0125】該液晶素子の片側基板を除去し、メタノールに浸漬することにより低分子液晶の抽出・除去を行った。乾燥後、走査型電子顕微鏡 (SEM) で断面を観察したところ、低分子液晶の含まれていた島状部分の大きさは0.5~3μmであった。

#### 【0126】実施例4

実施例3で作成したものと同様のセルを作成し、実施例2の組成物において、低分子液晶化合物8重量部に対して、重合性液晶モノマー (I-8) を4重量部加え、さらに光重合開始剤として、チバガイギー社製、イルガキュア651を0.1重量部加えた組成物を、100℃にて上記のセルへ毛管法により注入した。

【0127】次に、このセルを70℃に保持し、40Wの高圧水銀ランプを照射したところ、液晶状態を保ったまま重合が進行した。照射後、透明性の良好な液晶素子が得られた。

【0128】ヘイズメーターで測定したところ、ヘイズが6%と良好であった。この液晶素子へ、100Hz、35Vの電圧を印加したところ白濁した。透明状態と白濁状態のコントラスト比は18:1と良好であった。また、しきい値電圧は4Vで良好なしきい値特性であった。

#### 【0129】比較例1

実施例3と同様の組成の液晶組成物を、100℃で同一条件で重合し、室温へもどしたところ白濁した液晶素子が得られた。ヘイズメーターで測定したところ、ヘイズは70%であった。

#### 【0130】実施例5

〔液晶素子の作成方法〕ITO透明電極付PES (ポリエーテルスルホン) フィルム (住友ベークライト製、スミライトPST-1337) へ、下記構造式 (I-1) で表される高分子液晶化合物50wt%と低分子液晶化合物 (E、メルク社製、ZLI-1840、 $\Delta\epsilon = +12$ ) 50wt%の1,2-ジクロロエタン溶液を塗布して乾燥し、表示層の厚み16μmのフィルムを得た。

#### 【0131】

〔化39〕

GPC (ゲルパーミエーション クロマトグラフィー)

によるポリスチレン換算分子量  $M_n = 6400$ ,  $\Delta \epsilon < 0$

次に、前述と同様の P E S フィルムの I T O 面に熱硬化性エポキシ樹脂を薄く塗布したものを、前記表示層を塗布した P E S フィルムとかさね合わせて 150℃ のプレスロールを通過させることにより配向処理を行ったところ透明な基板が得られた。

【0133】この基板の上下電極へ、100Hz、10V の電圧を印加したところ白濁した。透明状態と白濁状態でのコントラスト比は 10 : 1 と良好であった。電圧を増加していったときに白濁するしきい値は 2 V で良好なしきい値特性が得られた。

【0134】この素子を偏光顕微鏡にて観察しながら、60Hz、±50V の矩形波を印加したところ、低分子液晶部分は応答したが、高分子液晶からなるマトリックスはまったく応答が観察されなかった。

【0135】次に、上記の高分子液晶素子を用いて、図

表 1

	低分子液晶化合物 Z L I - 1840	高分子液晶化合物 ( I I I )	コントラスト比
実施例 6	40wt%	60wt%	12 : 1
実施例 7	60wt%	40wt%	10 : 1

#### 【0139】実施例 8

実施例 5 と同様にしてネマチック低分子液晶組成物を大日本インキ化学工業 (株) 製、T N 403 ( $T_c = 82^\circ\text{C}$ ,  $\Delta n = 0.258$ ,  $\Delta \epsilon = 19.2$ ) に変えて、1, 2-ジクロロエタン溶液を塗布して乾燥したところ、表示層の厚み 13  $\mu\text{m}$  のフィルムが得られた。

【0140】次に、前述と同様の P E S フィルムの I T O 面に熱硬化性エポキシ樹脂を薄く塗布したものを、前記表示層を塗布した P E S フィルムとかさね合わせて、150℃ のプレスロールを通過させることにより配向処理を行なったところ、透明な基板が得られた。

【0141】この基板の上下電極へ、100Hz、30V の電圧を印加したところ白濁した。透明状態と白濁状態でのコントラスト比は 15 : 1 と良好であった。電圧を増加していったときに白濁するしきい値電圧は 7 V で、良好なしきい値特性が得られた。

3 に示す表示装置を作製した。前述の高分子液晶素子 303、303'、303'' へ上記と同様にして作成した素子を用いたものは R G B の表示がコントラスト比 20 : 1 と良好であった。

【0136】該液晶素子を実施例 3 と同様にして片側 P E S フィルムを除去し、低分子液晶を除去し、S E M で断面を観察したところ、島状部分の大きさは 2 ~ 5  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0137】実施例 6, 7

実施例 5 で用いた高分子液晶化合物と低分子液晶化合物の配合割合を下記の表 1 に示す様に変えた以外は、実施例 5 と同様の方法により、高分子液晶素子を作成し、コントラスト比を測定した。得られた高分子液晶素子のコントラスト比を下記の表 1 に示す。

【0138】

【表 1】

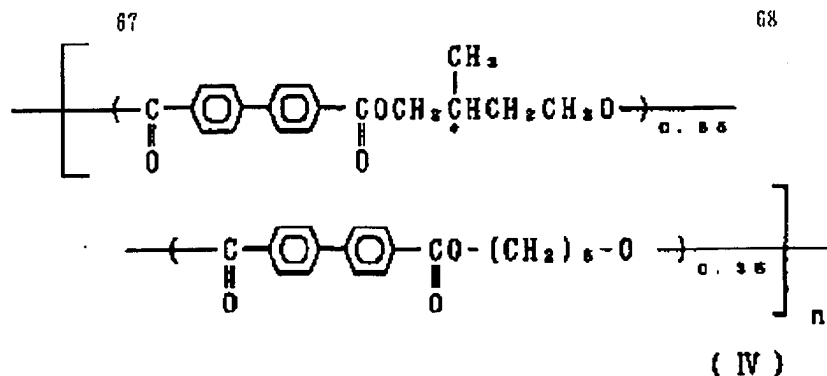
【0142】この高分子液晶素子を偏光顕微鏡で観察しつつ、電圧を増加していくと、当初、高分子液晶化合物及び低分子液晶化合物の領域は共に均一な一軸性配向であったものが、液滴状の部分 (低分子液晶化合物の領域に対応) が応答し、配向が変化していることが認められた。応答したものは、肉眼においても白濁していることが観察出来る。

#### 【0143】実施例 9

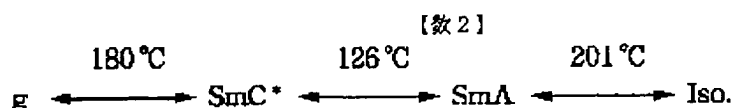
I T O 透明電極付 P E S フィルムへ、下記構造式 (1 V) で表わされる高分子液晶化合物 50wt% とネマチック低分子液晶化合物 (E、メルク社製、Z L I - 2008、 $\Delta \epsilon = 16$ ) 50wt% の 1, 2-ジクロロエタン溶液を塗布して乾燥し、表示層の厚み 12  $\mu\text{m}$  のフィルムを得た。

【0144】

【化 40】



【0145】

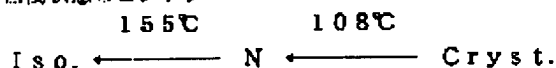


## GPCによるPst換算分子量

$$M_n/M_w = 2800/4000$$

【0146】この構造式(IV)の高分子液晶化合物を 20  
単独で、PI(ポリイミド)配向膜付ガラス基板へ1、  
2-ジクロロエタン溶液として塗布し、乾燥後厚み10  
μmのフィルムを得た。このフィルムへ同様にPI配向  
膜付ガラス基板を重ね合わせて、Iso相から徐冷する  
ことで配向処理を行なった。これへ50℃で±50V、  
60Hzの矩形波を印加したが、偏光顕微鏡観察では応  
答せず、Δεは負であった。

【0147】次に、前述と同様のPESフィルムを重ね  
合わせて、180℃のプレスロールを通過させることに  
より配向処理を行なったところ透明な基板が得られた。 30  
この基板の上下電極へ、100Hz、30Vの電圧を印  
加したところ白濁した。透明状態と白濁状態のコントラ  
155℃



【0150】であった。さらに、架橋性液晶モノマー  
(IV-13)のIR(赤外線吸収スペクトル)の測定  
結果を図9に、NMR(核磁気共鳴スペクトル)の測定  
結果を図10に示す。

【0151】低分子液晶および重合性液晶モノマーから  
なる組成物を封入するためのセルを下記のようにして作 40  
成した。

1. 1mm厚の青板ガラスへ、厚さ1000ÅのITO  
と厚さ500ÅのSiO<sub>2</sub>を蒸着した基板(松崎真空  
(株)製)を用いて、この基板へ、ポリアミック酸溶液  
(サンエバー100、日産化学(株)製)を、N-メチ  
ルピロリドン(NMP)および2-n-ブトキシエタノ

メルク社製ネマチック液晶“ZLI-2008”

重合性液晶モノマー(II-11)

スト比は9:1と良好であった。

【0148】実施例10

架橋性液晶モノマー(IV-13)を下記の文献に記載  
されている方法により合成した。[デー、ジェイ、プロ  
アー、アール、エイ、エム、ヒックメット及びゲル チ  
ャラ(D. J. Broer, R. A. M. Hikmet  
and GerChalla), マクロモレキュラー  
ケミストリー(Makromol. Chem.), 1  
90, 3201頁(1989年)]得られた架橋性液晶  
モノマー(IV-13)のDSCによる相転移温度は

【0149】

【数3】

ールにて6倍に希釈したものをスピナー塗布し、270  
℃で焼成して厚さ200Åのポリイミド膜を形成した。  
更に、このポリイミド膜をラビング法によって配向処理  
し、一軸配向性の配向膜とした。

【0152】この基板に平均直径8.6μmのシリカス  
ペーサ(触媒化成工業(株)、真絲球:SW8.6μ  
m)を散布して、上記と同様の処理をした他の基板をは  
り合わせ、周囲を熱硬化性エポキシ樹脂(三井東圧化学  
(株)製、ストラクトボンドEH-454NF)にて封  
止した。

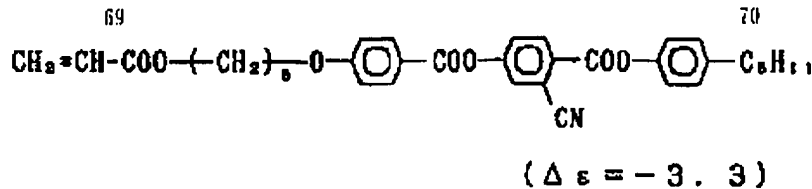
【0153】下記の化合物を混合し、組成物を得た。

50重量部

10重量部

【0154】

【化41】



根上工業製、ウレタンアクリレートポリエステル

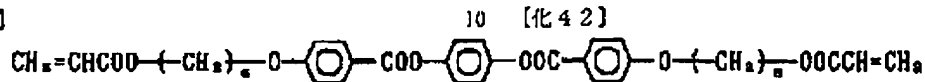
10重量部

“アートレジン UN-2500”

前記の架橋性モノマー (1V 13)

10重量部

【0155】



チバガイギー社“イルガキュア (Irgacure) 651” 0.3重量部

【0156】上記の組成物を、100℃にて、上記のセルへ、毛管法によって注入した。次に、このセルを80℃に保持し、40Wの高圧水銀ランプを照射し液晶状態を保ったまま重合を行った。

【0157】該液晶素子へ、100Hz、5Vの電圧を印加したところ、ヘイズメーターで測定したヘイズが24%であった。20Vでは完全に応答し、ヘイズは50%であった。この状態から、電圧を降下して5Vとしたところ、ヘイズは23%であり、ほとんどヒステリシスのない良好な応答が得られた。

【0158】次に、該液晶素子を用いて、図3に示す表示装置を作成し、スクリーンのコントラストを測定したところ、23:1と良好なコントラストが得られた。なお、該液晶素子を実施例3と同様にして片側基板を除去し、さらに低分子液晶を除去し、乾燥後SEMで断面を観察したところ、島状部分の大きさは0.6~2.6μmであった。

【0159】なお、上記で使用した重合性液晶モノマーの重合体である高分子液晶の $\Delta \epsilon$ の値も以下の方法により測定した。重合性液晶モノマー (II-11) 10重量部とチバガイギー社“イルガキュア651” 0.3重量部からなる混合物を、下記の2種類のセルに注入し、液晶状態で40Wの高圧水銀ランプを照射し、液晶状態を保ったまま重合を行ない、高分子液晶を得た。

【0160】① 基板表面にポリイミド (日立化成工業 (株) 製、HI-1110) 膜を、100Åの厚さに形成しラビング処理した、セルギャップ10μm、電極面積1cm<sup>2</sup> (ITO 2000Å) の空セル。

【0161】② 基板表面にシランカップリング剤 (東レシリコン、AY-43-021) 処理した、セルギャップ10μm、電極面積1cm<sup>2</sup> (ITO 2000Å) の空セル。

【0162】①のセルをLCRメーター (HP4192A) によって容量を測定し、 $\epsilon \perp$ を求め、②のセルも同様に測定し、 $\epsilon \parallel$ を求めたところ、誘電率異方性は

$\Delta \epsilon = \epsilon \parallel - \epsilon \perp = -3.1$ であった。

【0163】

【発明の効果】本発明により配向した高分子液晶化合物は、配向規制力を有しており、低分子液晶化合物を無電界状態で高分子液晶化合物と同一方向に配向させることができる。この配向性の良さが、コントラストの良さにつながる。

【0164】また、高分子液晶化合物をガラス転移点以下で構造固定を一旦行なうと、高分子液晶化合物は室温付近では応答せず配向が固定されているため、低分子液晶化合物の電界応答にきい値が生じることになる。従来の重合体マトリックスに比較して、一様に配向しているので良好なきい値を与える。

【0165】以上説明したように、本発明によれば、駆動時に応答のヒステリシスのない、階調表示性に優れた、大画面で、かつしきい値もコントラストも良好な表示が可能となる効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶素子の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の液晶素子の他の例を示し、図2(a)は液晶素子の平面図、図2(b)はそのAA'線断面図である。

【図3】本発明の液晶素子を用いた表示装置の一例を示す説明図である。

【図4】実施例1の重合性液晶モノマー (II-6) と低分子液晶化合物ZLI-2008の組成物の相溶性を示すグラフである。

【図5】実施例2の重合性液晶モノマー (II-8) と低分子液晶化合物ZLI-2008の組成物の相溶性を示すグラフである。

【図6】実施例1の重合性液晶モノマー (II-6) のIRスペクトルである。

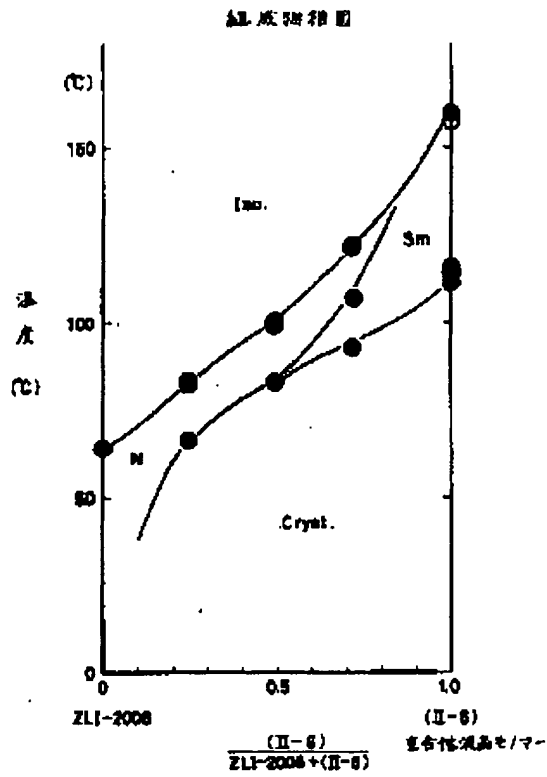
【図7】実施例2の重合性液晶モノマー (II-8) のIRスペクトルである。

【図8】実施例2の重合性液晶モノマー (II-8) のNMRスペクトルである。

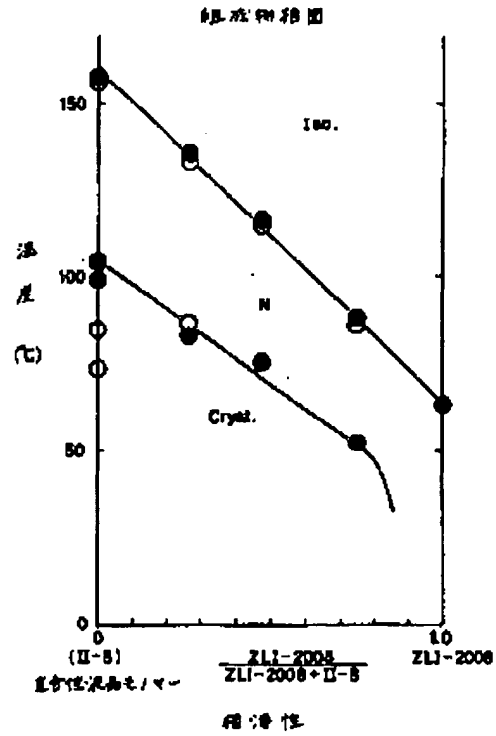
【図9】実施例10の架橋性液晶モノマー (IV-1



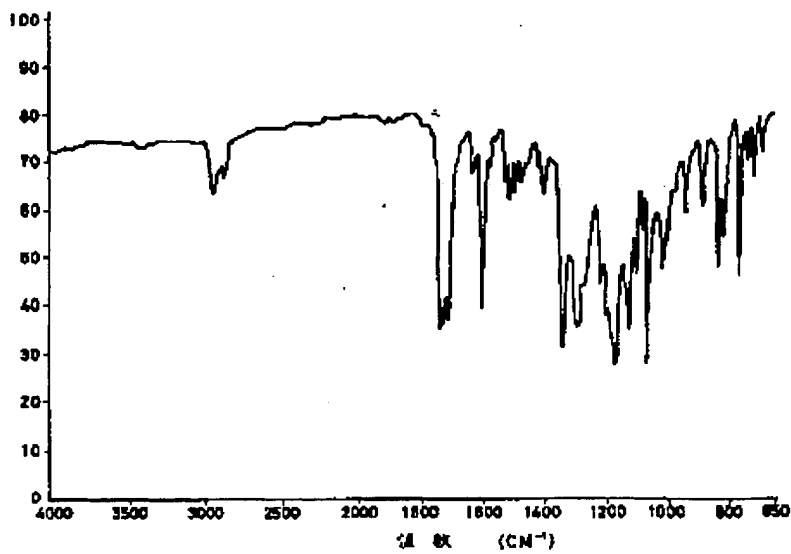
【図4】



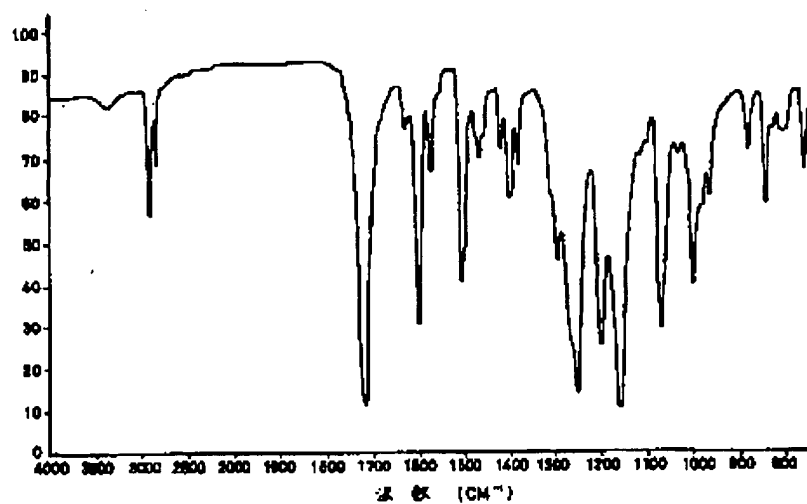
【図5】



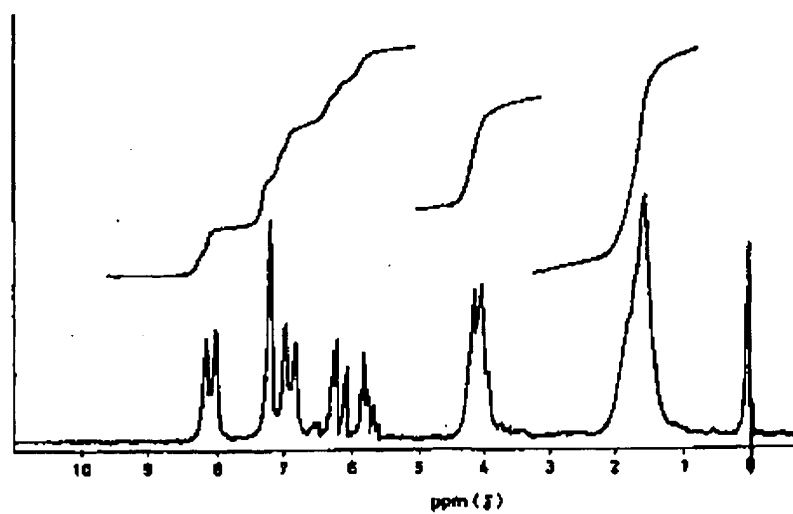
【図6】



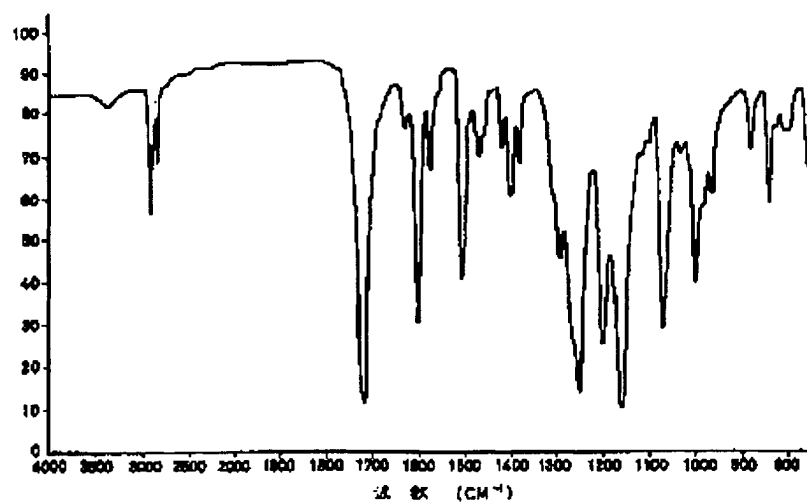
【図7】



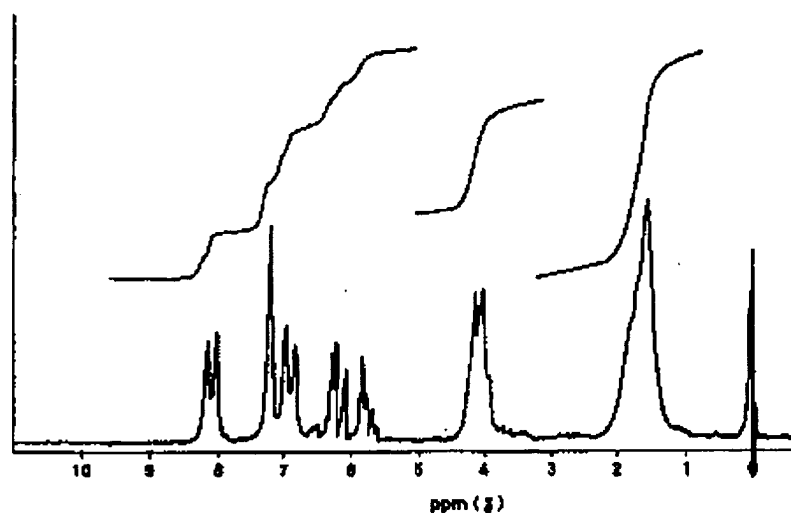
【図8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72) 発明者 鮎 英俊  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 樽松 克巳  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 箕浦 信夫  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 江口 岳夫  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 大西 敏一  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 土志田 嘉  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**